Beitrag zur Kenntnis der Benzopyreniumsalze.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Von

Otto Dornheim

aus Köln

BONN 1937

L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstr. 42

Berichterstatter:
Prof. Dr. Walther Dilthey

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

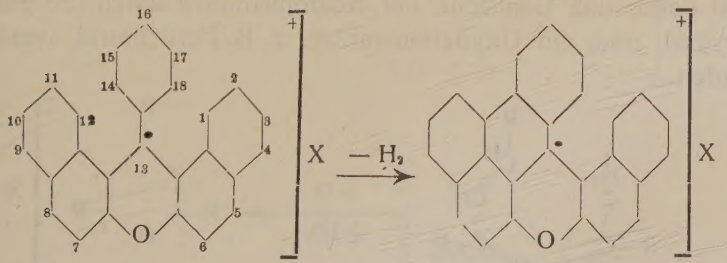
Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet!

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Unisersität Bonn auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Walther Dilthey ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer sage ich für die stets bereite Unterstützung und die vielseitigen Anregungen meinen aufrichtigen Dank.

Theoretiſcher Teil.

Vor einiger Zeit gelang W. Dilthey und F. Quint[1]) die Darstellung einer neuen Farbstoffklasse, der sogenannten Dehydreniumfarbstoffe, die auf Seide in schönen Tönen aufziehen und auch gebeizte wie ungebeizte Baumwolle anfärben, also substantiven Charakter besitzen. Wie der Name sagt, werden sie dargestellt durch Dehydrieren, z. B. von ms-Aryl-dinaphtopyreniumsalzen der Formel A, die dabei in Salze der Formel B übergehen.

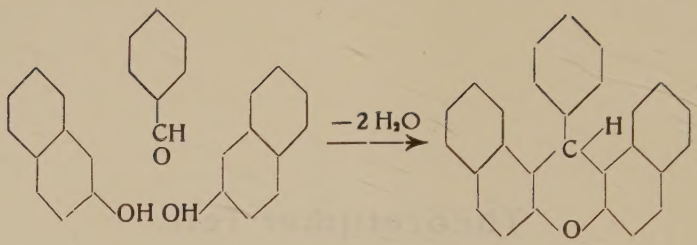


A B

Als Dehydrierungsmittel benutzt man zweckmäßig Licht (Sonnenlicht, künstliche Lichtquellen) oder Aluminiumchlorid. Damals wurden solche ms-Phenyl-dinaphtopyreniumsalze untersucht, deren Phenylkern durch Substituenten variiert wurde. Solche Verbindungen sind schon lange bekannt; sie lassen sich leicht darstellen durch Kondensation von 1 Mol Benzaldehyd mit 2 Mol 2-Naphtol. [2])

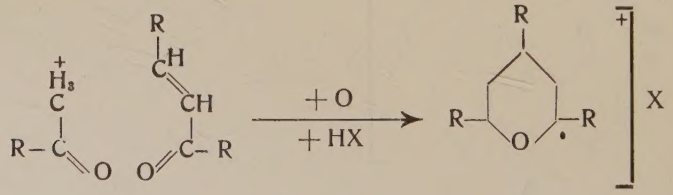
[1]) B. 69, 1575 (1936)

[2]) Vgl. Claisen A. 237, 261 (1887).



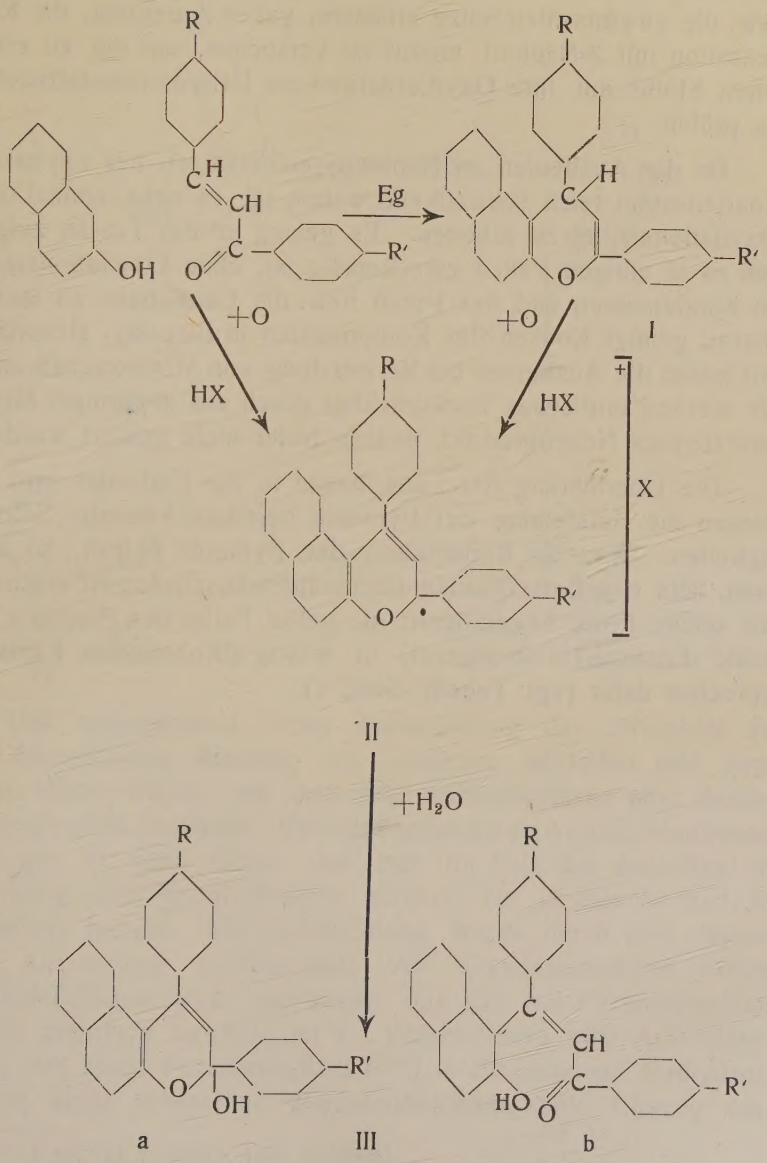
Es war nun von Interesse, einmal die Untersuchung auszudehnen auf in den Naphtalinkernen substituierte Dinaphtopyreniumsalze, um so den Einfluß von Substituenten auf die Farbe und die übrigen Eigenschaften der Dehydreniumfarbstoffe kennenzulernen und zweitens die Frage der Dehydrierungsmöglichkeit von 4-Aryl-naphtopyreniumsalzen mit nur einem Naphtalinkern zu prüfen. Diese Untersuchungen sind Gegenstand vorliegender Arbeit.

Vor Jahren ist durch W. Dilthey [1]) eine Darstellungsmethode für arylierte Pyreniumsalze bekannt geworden. Sie besteht darin, daß Chalkone mit Acetophenonen durch Essigsäureanhydrid und ein Oxydationsmittel, z. B. Ferrichlorid, vereinigt werden.



Nach dem Vorbild von Bülow und Mitarbeitern [2]) wurde nun auch versucht, die Ketonkomponente durch Resorcin oder 2-Naphtol zu ersetzen, jedoch waren die Ergebnisse nicht sehr ermutigend. Die vor einigen Jahren erschienenen Versuche von R. Robinson und J. Walker [3]), die durch Zusatz von Chlor-

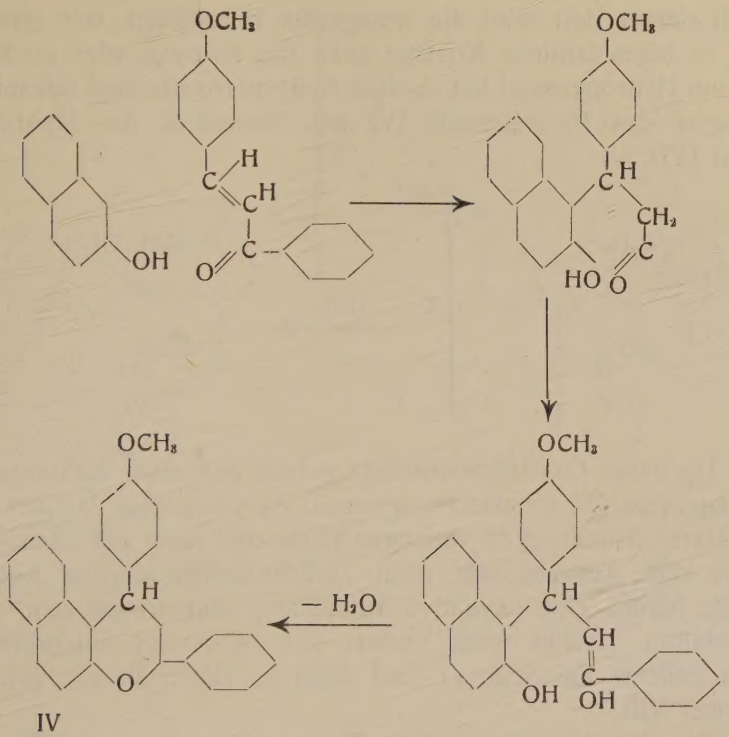
[1]) J. pr. 94, 53 (1916); 101, 177 (1920).
[2]) B. 34, 3889 (1901).
[3]) Soc. 1934, 1435.


R
C
H
CH
C
O
R′
OH
Eg
+O
HX
I
X
II
+H₂O
a
III
b
HO

anil als Oxydationsmittel bei der Kondensation von Resorcin usw. die gewünschten Salze erhielten, gaben Anregung, die Kondensation mit 2-Naphtol erneut zu versuchen, um die zu erhaltenen Stoffe auf ihre Oxydierbarkeit zu Dehydreniumfarbstoffen zu prüfen.

Da die Ausbeuten an Naphtopyreniumsalzen bei oxydativer Kondensation recht schwankend waren, lag es nahe, einmal ohne Oxydationsmittel zu arbeiten. Es gelang in der Tat zu zeigen, daß es in einigen Fällen zweckmäßig ist, ohne Oxydationsmittel zu kondensieren und das Pyran bzw. die Leukobase zu fassen. Hierzu genügt Kochen der Komponenten in Eisessig. Besonders gut waren die Ausbeuten bei Verwendung von Methoxychalkonen; sie werden nur etwas beeinträchtigt durch ein in geringer Menge auftretendes Nebenprodukt, dessen Natur nicht geklärt wurde.

Die Überführung der Leukobasen in die Farbsalze und aus diesen die Herstellung der Pyranole bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Was die Konstitution der Pyranole betrifft, so wird man, falls eine Entscheidung überhaupt wünschenswert erscheint, die offene Form bevorzugen: die gelbe Farbe des Pyranols und seine Löslichkeit (orangerot) in wäßrig-alkoholischer Kalilauge sprechen dafür (vgl. Tabelle Seite 7).

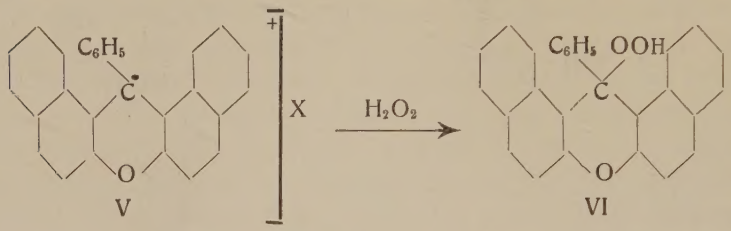


IV

Daß entsprechend dieser Formulierung das 2-Naphtol an der ungesättigten Bindung des Chalkons angreifen und zum Pyran führen würde, war zwar sehr wahrscheinlich, aber durchaus noch nicht bewiesen. Bei Verwendung von Anisalacetophenon z. B. war es nicht sicher, daß sich im Salz der Anisylrest in 4-Stellung des Pyreniumringes befindet (er konnte ja auch in 2-Stellung haften). Die Entscheidung wurde durch eine oxydative Aufspaltung herbeigeführt. Als Oxydationsmittel wurde Wasserstoffsuperoxyd angewandt, das sich bei Pyreniumsalzen bereits mehrfach bewährt hat [1]). Versetzt man eine Aufschlämmung des roten Pyreniumsalzes (VII) in Eisessig mit Perhydrol, so tritt unter schwacher Wärmeentwicklung bald Lösung ein.

[1]) J. pr. 131, 1 (1931); 138, 42 (1933).

Nach einiger Zeit wird die orangerote Flüssigkeit fast farblos, und es fallen farblose Kristalle aus. Die Analyse wies zunächst auf ein Hydroperoxyd hin. Solche Hydroperoxyde sind bekannt[1]); so gibt das Pyreniumsalz (V) mit Perhydrol das Hydroperoxyd (VI).

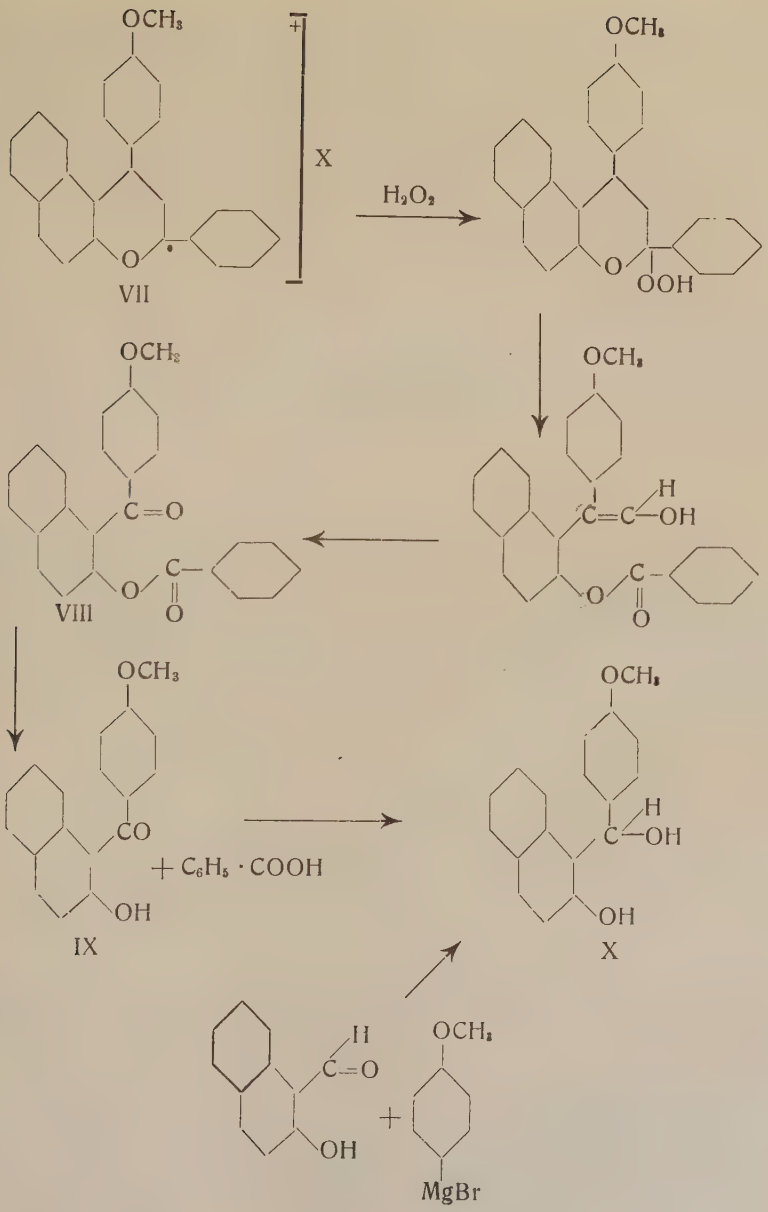


Da unser Oxydationsprodukt jedoch aus einer Kaliumjodidlösung kein Jod freimachte, wie man es von einem Derivat des Wasserstoffsuperoxyds verlangen muß, und auch mit Überchlorsäure das Ausgangssalz nicht zurückerhalten werden konnte, mußte bereits eine oxydative Aufspaltung eingetreten sein. Die Oxydation verläuft unter Verlust des 3-C-Atoms entsprechend dem Schema auf Seite 11 und führt zu einem Körper von der Formel VIII.

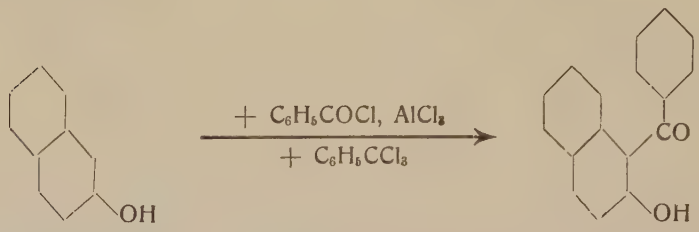
Bei der Verseifung des Oxydationsproduktes (VIII) mit wäßriger Natronlauge wird, wie die angenommene Formel es fordert, Benzoesäure abgespalten. Darüber hinaus gelang es, das 1-Anisoyl-2-naphtol (IX), das bei der Verseifung erhalten wurde, mit Natriumamalgam zum sekundären Alkohol zu reduzieren. Dasselbe Hydrol (X) wurde in einfacher und durchsichtiger Synthese nach Grignard aus 2-Naphtol-1-aldehyd und Bromanisol dargestellt. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte waren in allen Punkten identisch. Ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Somit ist die Formulierung des Pyrans (IV), des Salzes (VII) und seiner Abkömmlinge vollkommen sichergestellt.

---

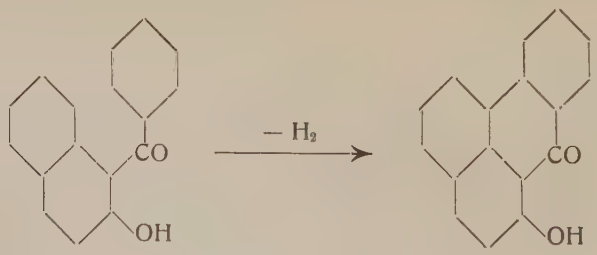
[1]) B. 64, 1205 (1931).


OCH₃
+
X
VII
H₂O₂
OOH
C=O
C—
O
VIII
H
C=C—OH
IX
CO
OH
+ C₆H₅ · COOH
X
H
C=O
+
MgBr

Bevor die Reduktion des Anisoylnaphtols durchgeführt werden konnte, wurden entsprechende Versuche an dem leicht zugänglichen 1-Benzoyl-2-naphtol vorgenommen. Benzoylnaphtol kann sowohl durch Benzoylierung von 2-Naphtol mit Hilfe von Aluminiumchlorid nach Perrin [1]) oder Dischendorfer [2]), als auch aus 2-Naphtol mit Benzotrichlorid leicht gewonnen werden.



Seine Konstitution, d. h. die Haftstelle des Benzoylrestes, war lange strittig; sie ist aber in neuerer Zeit durch die Arbeiten von H. E. Fierz-David und G. Jaccard [3]), L. F. Fieser [4]) sowie von W. Dilthey und Mitarbeitern [5]) durch Überführung in 4-Oxybenzanthron in der Aluminiumchloridschmelze sichergestellt worden.

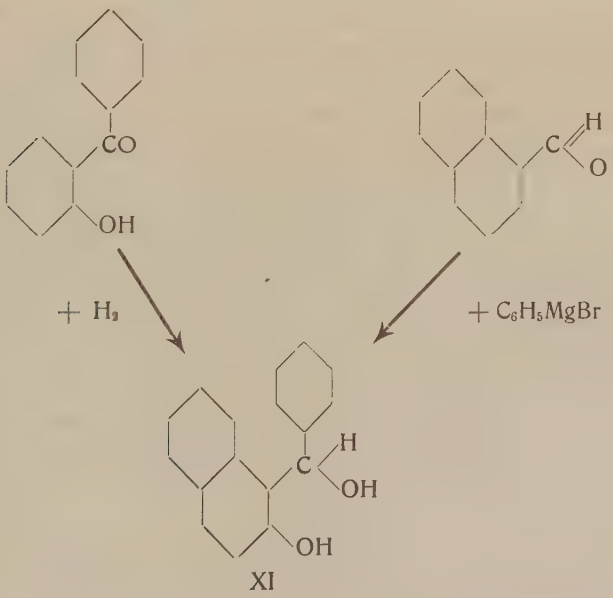


Der neue Konstitutionsbeweis, den wir durch Reduktion des Ketons zum sekundären Alkohol und dessen Synthese aus dem

---

[1]) C. r. 116, 1141.
[2]) M. 48, 315 (1927).
[3]) Helv. XI, 1042 (1928).
[4]) Am. Soc. 53, 3546 (1931).
[5]) J. pr. 141, 65 (1934).

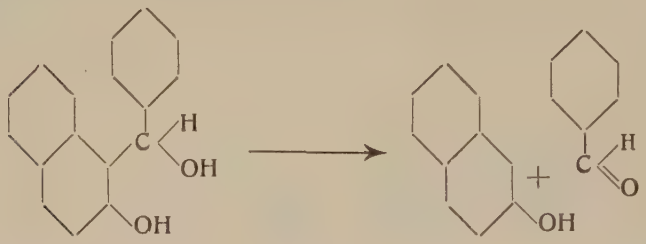
konstitutionell gesicherten 2-Naphtol-1-aldehyd bringen, bedeutet eine recht einleuchtende und einfache Bestätigung der Haftstelle des Benzoylrestes in der 1-Stellung des 2-Naphtols. Er hat den Vorzug, Zweifel auszuschließen, die durch mögliche Umlagerungen in der Aluminiumchloridschmelze auftreten könnten. Nachdem alle Versuche, das Benzoylnaphtol in saurer Lösung zu reduzieren, gescheitert waren, gelang die Reduktion schließlich mittels Natrium- oder Aluminiumamalgam in alkalischem Medium. Dieses Hydrol(XI) mußte aus 2-Naphtol-1-aldehyd mit Phenylmagnesiumbromid nach Grignard erhältlich sein. Der Versuch bestätigte dies; die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Hydrole waren vollkommen identisch, ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.



XI

Das Hydrol (XI) zeigt in konz. Schwefelsäure eine einige Tage haltbare, blaustichig rote Halochromie, während in Alkohol oder Eisessig mit Überchlorsäure eine mehr violettblaue Salzfarbe auftritt, die besonders in Essigsäure recht schnell nach

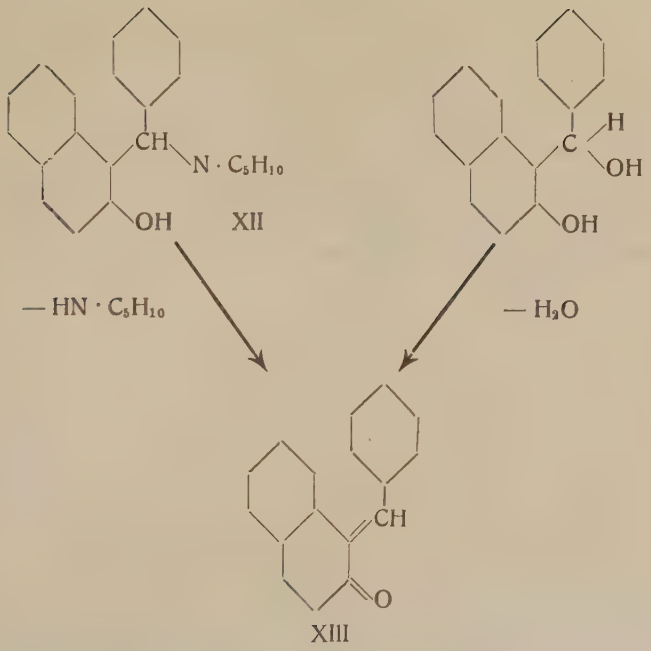
gelbrot mit grüner Fluoreszenz umschlägt, wie sie den Pyreniumsalzen eigen ist. Das Carbinol ist also unbeständig, es zerfällt in einer wenig Mineralsäure enthaltenden Eisessiglösung bald in Benzaldehyd (Geruch) und 2-Naphtol.



Die beiden Zerfallsprodukte kondensieren sich dann wie bekannt zum ms-Phenyl-dibenzoxanthan. Der Zerfall ist durch die Mineralsäure bedingt. In Eisessig allein ist das Hydrol recht beständig; einstündiges Kochen bleibt ohne merklichen Einfluß. Zwar beobachtet man dabei eine Gelbfärbung, die aber beim Erkalten fast vollständig wieder verschwindet. Diese Eigenschaft teilt das Hydrol mit einer ähnlich gebauten Substanz (XII), die durch B. Littmann und R. Brode [1]) bekannt geworden ist. Auch dieses Piperidinaddukt (XII) geht in heißer Eisessiglösung in eine gelbe Substanz über, die zwar nicht gefaßt wurde, aber wahrscheinlich nach W. Dilthey und H. Steinborn [2]) als ein Äthylen aufzufassen ist. Dasselbe Äthylen (XIII) kann sowohl aus dem Piperidinaddukt unter Abspaltung von Piperidin als auch aus dem Hydrol unter Abspaltung von Wasser entstehen.

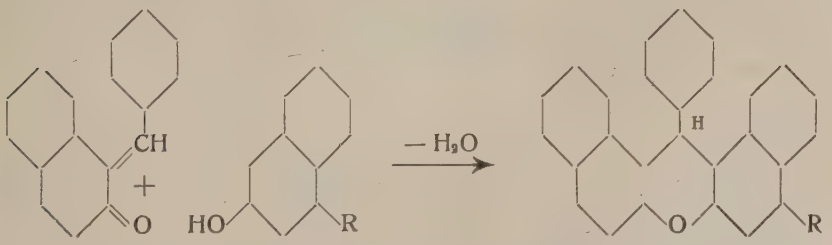
---

[1]) Am. Soc. 52, 1658 (1932).
[2]) J. pr. 133, 219 (1932).



XIII

Die Annahme des Äthylens erklärt nicht nur die gelbe Farbe, sondern auch die Reaktionsfähigkeit z. B. mit 2-Naphtol. Die Kondensation mit Derivaten des 2-Naphtols gelingt schon in siedendem Eisessig.

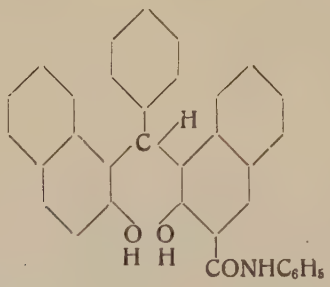


XVII

Auf diese Weise ist ein Weg geschaffen zur Synthese solcher ms-Aryl-dinaphtopyrane, in denen die beiden Naphtalinkerne durch Substituenten unterschieden werden können.

Die Überführung der Leukobasen in die Farbsalze und Pseudobasen machte keine Schwierigkeiten. Im experimentellen Teil sind eine Reihe solcher substituierter Pyrane, Pyreniumsalze und Pyranole beschrieben.

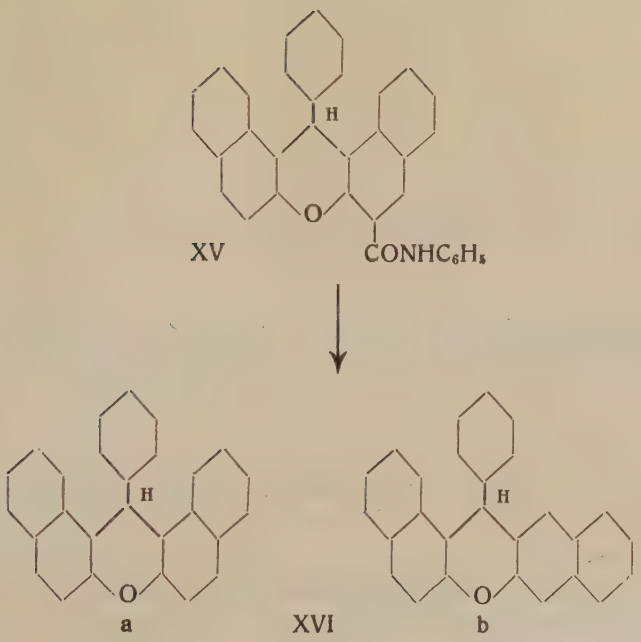
Abweichend von diesen normal verlaufenden Kondensationen führt die Kondensation des Hydrols (XI) mit Naphtol A. S. zu einem Produkt, das nach der Analyse 1 Mol Wasser mehr enthält und dem wohl die Formel (XIV) zukommt.



XIV

Eine zum Pyran führende Wasserabspaltung, die sich sonst bei ähnlich gebauten Substanzen leicht durchführen läßt [1]), gelang nicht. Eisessig und Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, selbst Phosphorpentoxyd in Chlorbenzol bleiben ohne wasserabspaltenden Einfluß. Damit mußte auch auf den vollständigen Konstitutionsbeweis für das ms-Phenyl-dinaphtopyran und seine Derivate verzichtet werden. Dieser hätte dadurch erbracht werden können, daß im Pyran (XV) die Gruppe $-CO \cdot NHC_6H_5$ entfernt worden wäre.

[1]) Vgl. z. B. Dischendorfer M. 49, 140 (1928).



XV

a XVI b

Für das entstandene ms-Phenyl-dinaphtopyran kommt dann nur Formel (XVIa) in Frage. Ohne diesen Beweis ist auch noch Formel (XVIb) möglich. Bestimmte Aussagen können nur über einen Naphtalinkern gemacht werden, und zwar ist dieser dem ms-Phenylkern zugeneigt, da wir ja vom 2-Oxy-1-naphtaldehyd ausgehen. Dies steht im Einklang mit der Dehydrierung, die nur dann stattfinden kann, wenn C_{12} und C_{14} einander benachbart sind.

Die Belichtung der in einem Naphtalinkern substituierten ms-Phenyl-dinaphtopyreniumsalze führte zu den gesuchten Dehydreniumfarbstoffen; diese unterscheiden sich aber vom Grundkörper weder in der Farbe noch in den übrigen Eigenschaften wesentlich. Eine Dehydrierung des ms-4-Methoxyphenyl-dinaphtopyreniumsalzes und seiner Derivate gelang nicht. Dieselbe Beobachtung wurde schon bei den 2-Aryl-4-methoxyphenyl-naphtopyreniumsalzen gemacht.

Experimenteller Teil.

2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)-5.6-(1.2-naphto)-pyran durch Kondensation von 2-Naphtol mit 4-Methoxychalkon.

(Formel IV; das typische H-Atom kann auch in 2-Stellung haften.)

In 400 g Äthylalhohol wird solange unter Umschütteln und Eiskühlung Salzsäuregas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 60 g beträgt.

30 g 4-Methoxychalkon [1]) und 18.3 g 2-Naphtol werden mit 500 ccm der 15%igen äthylalkoholischen Salzsäure auf dem Wasserbade gekocht. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich bald rot. Nach etwa einer Stunde beginnt die Abscheidung eines farblosen Kondensationsproduktes, die nach 3 Stunden ganz beendet ist. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht die Reaktionsmasse mit Äthanol und trocknet sie bei 100°. Ausbeute 31 g Rohprodukt.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals (etwa siebenmal) mit je 170 ccm Eisessig ausgekocht. Man filtriert heiß. Der in Essigsäure lösliche Stoff ist immer etwas gelblich; er kann aber vor Licht und Luft geschützt aus Benzol in ganz farblosen bei 205—206° schmelzenden Kristallen erhalten werden. Er ist leicht oxydabel, sodaß seine Eisessiglösung beim Erwärmen leicht gelb wird. Die Substanz ist unlöslich in Äther, Alkohol und Alkalien, löslich in heißem Benzol und Eisessig. Ausbeute 14 g.

[1]) Am. Soc. 39, 1699 (1917).

Substanz zur Analyse bei 120° getrocknet:

105.94 mg Subst.:	332.79 mg CO_2,	54,54 mg H_2O [1])	
5.192 mg „	16.36 mg CO_2,	2.60 mg H_2O [2])	
$C_{26}H_{20}O_2$	Ber.: C 85.68,	H 5.54	
Mol.-Gew. 364.2	Gef.:	85.67,	5,76
		85.94,	5.60.

Das Pyran (205°) löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Gießt man auf Eis, geht die Farbe nach weingelb zurück. Erst bei Zusatz von Ammoniak entsteht eine milchige Trübung. Der kolloidale Niederschlag wird durch Aufkochen ausgeflockt. Nach dem Filtrieren und Trocknen auf Ton kristallisiert man aus Pyridin und Wasser um. Beim Erkalten fallen große glänzende Blättchen aus, die keinen exakten Schmelzpunkt haben; es tritt langsame Zersetzung ein. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich die orangerote Lösung zurück. Die Substanz ist schwefelhaltig. Eine Schwefelbestimmung nach Carius zeigt, daß mehrere Sulfogruppen vorhanden sind. Beim Behandeln mit Schwefelsäure ist Oxydation und Sulfierung eingetreten. Die Halochromie ist also nicht dem Methan, sondern dem Oxydationsprodukt eigen.

Beim Auskochen des Kondensationsrohproduktes mit Eisessig bleibt ein weißer Rückstand, der sich aus Benzol und Petroläther oder Essigsäureanhydrid umkristallisieren läßt.

Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 307—308°. Ausbeute 4 g.

In konz. Schwefelsäure ist die Substanz in der Kälte erst nach längerem Stehen mit blauvioletter Farbe löslich, die beim Erwärmen in ein violettstichiges Rot und beim Erhitzen in Gelb mit grüner Fluoreszenz übergeht. Die Substanz ist unlöslich in Äther, Alkohol, Eisessig; löslich in heißem Benzol, Essigsäureanhydrid, Pyridin.

---

[1]) Analyse von cand. chem. H. Günther.
[2]) Analyse von Dr. A. Schoeller.

Zur Analyse bei 120° getrocknet.

4.791 mg Subst.: 14.745 mg CO_2, 2.260 mg H_2O [1])
4.894 mg „ 14.950 mg CO_2, 2.400 mg H_2O, Rest 0.007
197.7 mg „ 129.6 mg AgJ (Zeisel) [2])
Gef.: C 83,9, H 5.3 umkrist. aus Benzol
83.4, 5.5 umkrist. aus Essigsäureanhydrid.
CH_3O- 8.65

Die Konstitution dieses Körpers konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Seine Oxydation führte weder mit Schwefelsäure noch mit Chlor zu kristallisierten Produkten.

2-Phenyl-4-[4-methoxyphenyl]-5.6-[1.2-naphto]-pyreniumchlorid
(Formel VII; X = Cl)
aus dem Pyran (205°) durch Oxydation mit Chlor.

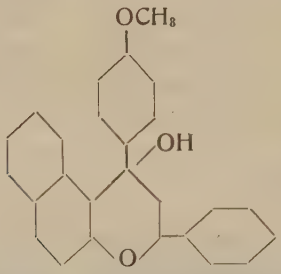
In einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr gibt man 1 g Methan (205°), 0.25 g gepulverten Braunstein (etwa berechnete Menge, ein Überschuß ist schädlich) und 50 ccm Eisessig. Unter gelindem Erwärmen leitet man etwa 30 Minuten Salzsäuregas ein. Die Lösung färbt sich erst gelb, dann rot. Bald fallen schöne, rote Kristalle aus, die nach dem Erkalten auf der Glassinternutsche gesammelt und mit Äther gewaschen werden. Zur Reinigung kristallisiert man aus Eisessig um. Rote Nadeln, kein Schmelzpunkt; sie enthalten noch Spuren von Mangan. Ausbeute gut.

Analyse (Carius).
128.4 mg Subst.: 87.8 mg AgCl [3])
$C_{26}H_{19}O_2Cl$, HCl Ber.: Cl 16.3
Gef.: 16.9

---

[1]) Analyse von Dr. A. Schoeller.
[2]) Analyse von Dr. Hoeschen.
[3]) Analyse von cand. chem. H. Boddaert.

2-Phenyl-4-(methoxyphenyl)-5.6-(1.2-naphto)-pyranol.



Die OH-Gruppe kann auch in 2-Stellung haften.

Das rohe Chlorid löst man in etwa der 70-fachen Menge warmen Acetons (wenig Wasser erleichtert die Löslichkeit des Salzes wesentlich), filtriert von ungelöst gebliebenem Braunstein ab, fügt 1—2 l Wasser hinzu und läßt einige Stunden stehen. Nach Zugabe von einigen Körnchen Calziumchlorid beginnt der kolloidale Niederschlag sich in gelben Flocken zusammenzuballen. Man filtriert, trocknet auf Ton und kristallisiert aus Benzol–Petroläther oder aus Tetrachlorkohlenstoff um. Zitronengelbe Stäbchen vom Schmelzpunkt 198°. Die Substanz ist chlorfrei; sie ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin leicht löslich. Die Substanz zeigt in konz. Schwefelsäure zunächst eine orangerote Farbe, die aber in kurzer Zeit sich nach Gelb aufhellt und grüne Fluoreszenz annimmt. Unlöslich in wäßrigem Alkali; in alkoholischer Natronlauge mit orangeroter Farbe löslich.

Zur Analyse bei 80° im Vakuum getrocknet.

48.57 mg Subst.: 145.9 mg CO_2, 22.10 mg H_2O
4,950 mg „ 14.845 mg CO_2, 2.38 mg H_2O [1])
$C_{26}H_{20}O_3$ Ber.: C 82.06, H 5.30
Gef.: 81.94, 5.09
81.79, 5.38

[1]) Analyse von Dr. A. Schoeller.

2-Phenyl-4-[4-methoxyphenyl]-5.6-[1.2-naptho]-pyrenium-perchlorat. (Formel VII; X = ClO_4.)

Man löst das rohe Carbinol in warmem Eisessig und gibt Überchlorsäure 70%ig zu. Die anfangs hellgelbe Lösung wird orange. Nach dem Erkalten versetzt man mit sehr viel Äther und läßt zugekorkt stehen. Das Perchlorat fällt in schönen, glänzenden Kristallen aus, die zur Reinigung aus Eisessig umgelöst werden. Dasselbe Perchlorat erhält man bei der Kondensation von Anisalacetophenon mit 2-Naphtol unter Zusatz eines Oxydationsmittels (z. B. Chloranil nach Robinson) und Überchlorsäure zu der tief braungelben Lösung.

Orangerote Blätter vom Schmelzpunkt 245—248° u. Z. Zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

27,0 mg Subst.: 68.0 mg CO_2, 10.9 mg H_2O [1])
261.0 mg Subst.: 79.4 mg AgCl [2])
232.0 mg Subst.: 73.1 mg AgCl [3])
$C_{26}H_{19}O_6Cl$ Ber.: C 67.43, H 4.14, Cl 7.66
Gef.: 67.68, 4.45, 7.53
7.79

2-Phenyl-4-[4-methoxyphenyl]-5.6-[1.2-naphto]-pyreniumpikrat. (Formel VII; X = Pikrat.)

Die Darstellung dieses Salzes gelingt mühelos auf folgende Weise:

Zu einer warmen, mäßig konzentrierten Lösung des Carbinols (198°) in Alkohol gibt man Pikrinsäure, ebenfalls in Alkohol gelöst. Die erst gelbe Flüssigkeit färbt sich rot. Beim Erkalten und Stehen über Nacht scheiden sich lange, rote Kristalle aus. Ausbeute fast quantitativ. Feuerrote Nadeln vom Schmelzpunkt 210—212°.

---

[1]) Analyse von cand. chem. W. Offermann.
[2]) Analyse von cand. chem. Frl. Walther.
[3]) Analyse von Dr. Hoeschen.
[4]) Analyse von cand. chem. H. Hirsch.

33.47 mg Subst.: 2.12 ccm N 19°/751 mm unk. [1])
$C_{32}H_{21}O_9N_3$ Ber.: N 7.11
Gef.: 7.12

Dieses Pikrat ist bereits von R. Robinson und J. Walker (Soc. 1935, 941) dargestellt worden, und zwar aus 2-Naphtol, Anisalacetophenon und Chloranil in Alkohol + 12% HCl in 7 Wochen bei 20°; danach Zugabe von alkohol. Pikrinsäure. Nach Robinson: Feine rote Prismen vom Schmelzpunkt 204°.

Weder das Pikrat noch das Perchlorat oder das Chlorid zeigen beim Belichten eine Veränderung.

Oxydativer Abbau des 2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)-5.6-[1.2-naphto]-pyreniumperchlorates mit Wasserstoffsuperoxyd.

1 g Pyreniumperchlorat (245°) wird in 5 ccm Eisessig aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30%ig) tritt bei schwacher Wärmetönung bald Lösung ein. Nach einigen Tagen haben sich farblose Kristalle ausgeschieden, die abfiltriert und durch Umlösen in Methanol und Wasser gereinigt werden. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

Ausbeute aus 1 g des Salzes: etwa 80 mg reines Produkt. Im Filtrat läßt sich mit Wasser ein Harz fällen, das nach einiger Zeit fest wird. Es besteht aber im wesentlichen aus Ausgangsmaterial (Carbinol).

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit strohgelber Farbe. Sie gibt mit Kaliumjodidlösung keine Jodausscheidung: es ist also kein Hydroperoxyd; sie löst sich nicht in Ammoniak: ist also keine Säure.

Zur Analyse Substanz im Vakuum getrocknet.

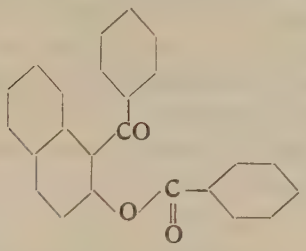
4.612 mg Subst.: 13.255 mg CO_2, 2.070 mg H_2O [2])
I. $C_{26}H_{20}O_4$ (Carbinol + 1 Sauerst.) Ber.: C 78.74, H 5.09
II. $C_{25}H_{18}O_4$ Ber.: 78.50, 4.75
Gef.: 78.38, 5.02

[1]) Analyse von cand. chem. H. Hirsch.
[2]) Analyse von Dr. A. Schoeller.

Vergl. das Schema auf Seite 11.

Zum Vergleich wurde die analoge Verbindung ohne Methoxygruppe untersucht:

Benzoat des 1-Benzoyl-2-naphtols.



1 g Benzoylnaphtol [1]) wird in etwa 50 ccm Aceton gelöst und mit 1 g Benzoylchlorid und 3 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Nach 4-stündigem Erhitzen unter Rückfluß fällt man mit verdünnter Natronlauge ein bald erstarrendes Öl, das aus Methanol umkristallisiert wird. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 98°. Ausbeute quantitativ.

Analyse:

26.66 mg Subst.: 79.90 mg CO_2, 11.12 mg H_2O

$C_{24}H_{16}O_3$ Ber.: C 81.79, H 4.58

Mol.-Gew. 352.1 Gef.: 81.73, 4.67

Beide Stoffe zeigen ein sehr ähnliches Verhalten.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure:

1. Substanz ohne OCH_3- (98°)
   In der Kälte ganz schwach gelb, bei etwa 50° gelb.
2. Substanz mit OCH_3- (178°)
   In der Kälte schwach gelb, deutlicher bei etwa 50°.

Beide Stoffe lassen sich mit verdünnter Natronlauge verseifen.

---

[1]) M. 48, 315 (1927).

1. Substanz ohne OCH_3- (98°):

0.5 g Substanz werden in etwa 80 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 20 Tropfen wäßriger Natronlauge (25%) versetzt. Beim Kochen unter Rückfluß tritt bald Gelbfärbung ein. Nach etwa einer Stunde hat sich fast alles gelöst. Man filtriert und fällt mit Salzsäure einen Niederschlag, der mit ganz verd. Ammoniak ausgezogen und aus Methanol und Wasser umkristallisiert wird. Schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 140°.

Es ist 1-Benzoyl-2-naphtol.

Der ammoniakalische Auszug liefert beim Ansäuern Benzoesäure vom Schmelzpunkt 120°.

2. Substanz mit OCH_3- (178°):

Analog wurden 0.25 g Substanz mit Natronlauge verseift (vgl. Schema auf S. 11). Beim Ansäuern fällt ein gelbes Öl aus, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Schmelzpunkt unscharf 75—85°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: orange. Die Substanz löst sich in Natronlauge und Ammoniak mit gelber Farbe wie Benzoylnaphtol. Wegen der geringen Substanzmenge wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

Versuch zur Darstellung des 1-Anisoyl-2-naphtols nach Friedel und Crafts aus Anissäurechlorid und 2-Naphtol.

Eine Mischung von 9 g 2-Naphtol, 25 g Aluminiumchlorid und 100 g Schwefelkohlenstoff wird nach und nach mit 10 g Anissäurechlorid versetzt. Wenn die erst stürmische Entwicklung von Salzsäuregas nachgelassen hat, erhitzt man 4 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Dann zersetzt man mit Eis, bläst den Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf ab. Das in braunen Klumpen anfallende Reaktionsprodukt wird filtriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet, von harzigen, übelriechenden Beimengungen durch Verreiben mit wenig Methanol befreit und dann aus Methanol umkristallisiert. Farblose Prismen vom

Schmelzpunkt 113—114°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure fast farblos; Ausbeute: etwa 90%.

Substanz zur Analyse bei 80° im Vakuum getrocknet.

42.89 mg Subst.: 121.93 mg CO_2, 19.50 mg H_2O
$C_{18}H_{14}O_3$ Ber.: C 77,67, H 5.07
Mol.-Gew. 278.1 Gef.: 77.53, 5.09

Eine OH-Gruppe läßt sich nicht nachweisen. Die Substanz ist unlöslich in Natronlauge; sie gibt kein Acetyl- oder Benzoylderivat (versucht in Aceton + Kaliumcarbonat, Pyridin). Eine CO-Gruppe läßt sich nicht nachweisen. Die Substanz gibt mit Hydroxylamin kein Oxim. Mit Natronlauge tritt Verseifung zu Anissäure und 2-Naphtol ein; es war der Anissäureester des 2-Naphtols entstanden.

Vielseitige Änderungen der Versuchsbedingungen führten in keinem Falle zu dem gewünschten 1-Anisol-2-naphtol.

Phenyl-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol (Formel XI).

1. Durch Reduktion von 1-Benzoyl-2-naphtol.

1 g Keton wird in Natronlauge gelöst und in einer Stöpselflasche mit 45 g Natriumamalgam (7 g Natrium in 300 g Quecksilber) dauernd geschüttelt. Nach einiger Zeit hellt die anfangs orangerote Farbe der Lösung nach weingelb auf. Das Ende der Reaktion erkennt man an einer schwach blauen Fluoreszenz. Reaktionsdauer: 12—24 Stunden, je nach Qualität des Amalgams. Dann verdünnt man mit 500 ccm Wasser und fällt ganz vorsichtig mit Essigsäure. Durch Schütteln ballt sich der Niederschlag zu einem grauen, zähen Klumpen zusammen, der an der Luft erstarrt. Zur Reinigung wird mehrmals aus Ligroin (110°) oder verd. Methanol umgelöst. Farblose, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119°.

Außer in Benzin leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: blaustichig

rot, in Alkohol oder Eisessig mit Überchlorsäure rotstichig blau, die Farbe schlägt bald besonders in Essigsäure nach orange mit grüner Fluoreszenz um.

128.2 mg Subst.: 382.6 mg CO_2, 68,0 mg H_2O [1])
$C_{17}H_{14}O_2$ Ber.: C 81.57, H 4.64
Mol.-Gew. 250.1 Gef.: 81.40, 5.93

Die Reduktion des Ketons gelingt auch mit dem billigeren und bequemen Aluminiumamalgam [2]).

2. Nach Grignard aus 2-Oxy-1-naphtaldehyd und Brombenzol.

Der 2-Oxy-1-naphtaldehyd wurde dargestellt nach D. R. P. 519806 (Friedl. XVII, 1, 566).

110 g 2-Naphtol werden mit 205 g Formamid auf 95° erwärmt. Unter gutem Rühren trägt man 100 g Aluminiumchlorid langsam ein. Nach etwa einer Stunde hat sich die Masse gleichmäßig dunkelgrün gefärbt. Man erhitzt dann noch kurze Zeit auf 135°, läßt abkühlen und rührt mit Wasser an. Die entstandene grüne Masse wird abgesaugt, mit Eisessig erhitzt, wobei sich der anorganische Anteil in farblosen Kristallen ausscheidet, während der Aldehyd mit gelber Farbe in Lösung geht. Man fällt ihn mit Wasser und kristallisiert ihn aus Ligroin (60°) um. Schwachgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 79°. Um diese Ausbeute zu erreichen, ist ein gutes Rühren und das strenge Einhalten der Temperatur nötig.

Die Grignard-Lösung aus 10.9 g Brombenzol und 1.7 g Magnesium (sechsfacher Überschuß) läßt man auf 2 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd einwirken. Nach 24-stündigem Stehen zersetzt man mit Eis, säuert mit verd. Schwefelsäure an, äthert aus, trocknet die Ätherlösung mit Calciumchlorid, verdampft den Äther, löst

[1]) Analyse von cand. chem. K. Heß.
[2]) Houben, Methoden d. organ. Chemie, III. Aufl. (1925), 2. Bd., S. 256.

den Rückstand aus Ligroin um. Die Substanz ist identisch mit dem Reduktionsprodukt aus 1-Benzoyl-2-naphtol. Ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Beim Kochen in Eisessig, der etwas Mineralsäure enthält, zersetzt sich die Substanz rasch in Benzaldehyd (Geruch) und 2-Naphtol; diese Stoffe kondensieren sich bei weiterem Kochen in bekannter Weise zu ms-Phenyl-dibenzo-xanthan. Eine Dehydrierung des sekundären Alkohols zurück zum Keton mit Bleitetraacetat und auch anderen Oxydationsmitteln ließ sich nicht durchführen: entweder wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, oder es trat Zersetzung ein.

(4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol.
(Formel X.)

1. Durch Reduktion des Verseifungsproduktes (Smp. 75—85°) von Seite 26.

Das Keton wird in verd. Natronlauge gelöst und mit einem Überschuß von Natriumamalgam geschüttelt. Das Ende der Reduktion erkennt man an einer schwach violetten Fluoreszenz. Man fällt mit verd. Essigsäure. Durch Schütteln ballt sich der Niederschlag zu einem schmutziggrauen Klumpen zusammen, der an der Luft fest wird. Umkristallisiert aus Benzin (80°). Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 107—108°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure blauviolett.

2. Nach Grignard aus 2-Oxy-1-naphtaldehyd und 4-Bromanisol.

Man löst 1.7 g Magnesiumspäne in einer Mischung von 13 g 4-Bromanisol und 25 ccm absol. Äther. Diese Grignard-Lösung (sechsfacher Überschuß) läßt man auf 2 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd einwirken. Nach Stehen über Nacht zersetzt man mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure. Es fällt ein gelbes Öl an, das nach Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure fest wird. Ausbeute 2.9 g. Durch Verreiben mit Petroläther wird die Substanz von harzigen Verunreinigungen befreit. Umkristallisiert aus Ligroin. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 107—108°. Substanz zur Analyse im Vakuum getrocknet.

27.14 mg Subst.: 76.58 mg CO_2, 14.60 mg H_2O
$C_{18}H_{16}O_3$ Ber.: C 77.12, H 5.76
Mol.-Gew. 280.1 Gef.: 76.95, 6.02

Das synthetische Produkt erwies sich in allen Punkten mit den durch Oxydation-Verseifen-Reduktion gewonnenen als identisch. Eine Mischprobe zeigte keine Depression.

2.4-Di-(4-methoxyphenyl)-5.6-(1.2-naphto)-pyran
(Formel I, R und R' = OCH_3)
durch Kondensation von 4.4'-Dimethoxychalkon mit 2-Naphtol.

16 g Dimethoxychalkon [1]) und 9 g 2-Naphtol werden zusammen mit 300 ccm äthylalkoholischer Salzsäure (15%) 6 Stunden gekocht. Nach etwa einer Stunde beginnt die Abscheidung des farblosen Kondensationsproduktes. Ist die Reaktion beendet, wird heiß filtriert. Auf dem Filter bleiben schwach rot gefärbte Kristalle, die mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute: 14 g.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Eisessig ausgekocht. Man filtriert heiß, läßt die Lösung auf 40° abkühlen, filtriert von ausgeschiedenen Kristallen ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol bei 194° schmelzen. Farblose Nadeln, Ausbeute 8 g.

Die Substanz ist unlöslich in Äther und Alkohol, löslich in heißem Benzol und Eisessig. Auch dieser Stoff ist leicht oxydabel. Seine Lösung in Essigsäure, die zunächst farblos ist, wird beim Erwärmen am Licht gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bald orange und nimmt schwachgrüne Fluoreszenz an.

46.86 mg Subst.: 140.56 mg CO_2, 23.84 mg H_2O [2])
31.83 mg „ 95.66 mg „ 16.67 mg
4.893 mg „ 14.680 mg „ 2.270 mg [3])
4.851 mg „ 14.540 mg „ 2.41 mg [3])

[1]) A 374, 139 (1910).
[2]) Analyse von cand. chem. G. Läufer.
[3]) Analyse von Dr. A. Schoeller.

$C_{27}H_{22}O_3$	Ber.: C	82.19,	H 5.63
	Gef.:	81.81,	5.69
		81.97,	5.86
		81.82,	5.19
		81.76,	5.56

Beim Auskochen des Kondensationsrohproduktes mit Eisessig bleibt ein weißer Rückstand, der sich aus Benzol umkristallisieren läßt. Ausbeute 2,5 g. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 252°.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure: nach einiger Zeit violettrot.

Die Konstitution dieser Substanz konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Es scheinen 2 Methoxygruppen vorzuliegen (Zeisel).

2.4-Di-(4-methoxyphenyl)-5.6-(1.2-naphto)-pyreniumchlorid
durch Oxydation des Pyrans mit Chlor.

In eine Suspension von 1 g Pyran (194°), 0,25 g Braunstein und 50 ccm Eisessig wird unter Erwärmen Salzsäuregas eingeleitet. Nach einiger Zeit fallen rote Nadeln aus, die nach Stehen über Nacht abfiltriert und mit Äther gewaschen werden. Kein Schmelzpunkt. Zur Weiterverarbeitung ist das Salz rein genug.

2.4-Di-(4-methoxyphenyl)-5.6-(1.2-naphto)-pyranol.

Man löst das rohe Chlorid in warmem Aceton, fällt mit viel Wasser, flockt durch Zusatz von einigen Körnchen Calciumchlorid den kolloidalen, gelben Niederschlag aus, filtriert, trocknet auf Ton, reinigt durch Umlösen in Benzol, evtl. unter Zusatz von Petroläther. Gelbe Stäbchen vom Schmelzpunkt etwa 180° unter Zers. Die Substanz ist chlorfrei.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure orangerot.

29.50 mg Subst.: 85.15 mg CO_2, 14.81 mg H_2O

$C_{27}H_{22}O_4$	Ber.: C	78.98,	H 5.41
	Gef.:	78 72,	5.62

2.4-Di-(4-methoxyphenyl)-5.6-(1.2-naphto)-pyreniumperchlorat.

Man löst das Carbinol in warmem Eisessig, gibt Überchlorsäure (70%) und sehr viel Äther zu und läßt über Nacht stehen. Das Perchlorat fällt in schönen, glänzenden, orangeroten Blättchen aus, die aus Eisessig umkristallisiert werden können. Schmelzpunkt 266—269°. Das Salz erleidet im Sonnenlicht keine Veränderung.

38.47 mg Subst.: 92.50 mg CO_2, 14.86 mg H_2O
123.4 mg „ 36.8 mg AgCl [1])
167.4 mg „ 51.3 mg AgCl [2])
166.5 mg „ 50.8 mg AgCl [2])

$C_{27}H_{21}O_7Cl$	Ber.: C 65.76,	H 4.30,	Cl 7.20
	Gef.: 65.58,	4.32,	7.37
			7.58
			7.55

2.4-Di-(4-methoxyphenyl)-5.6-(1.2-naphto)-pyreniumpikrat.

Rote Nadeln vom Schmelzpunkt 208—211°. Die Mischprobe mit dem Monomethoxypikrat schmilzt 17° tiefer.

$C_{33}H_{23}O_{10}N_3$	Ber.: N 6.7
	Gef.: 6 7

2-Naphtolderivate, die in 1-Stellung einen Substituenten haben, reagieren mit 4-Methoxychalkon entweder garnicht — wenn der Substituent fest haftet — oder durch Entfernen dieses Substituenten so, als ob nur 2-Naphtol selbst vorhanden wäre. Z. B. führte eine Kondensation von 2-Oxy-1-naphtalincarbonsäure mit 4-Methoxychalkon in Alkohol (15% HCl) zu etwa 9 g 2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl-5.6-(1.2-naphto)-pyran. Kondensationsversuche von 4-Methoxychalkon mit 1-Brom-2-naphtol oder 1-Benzoyl-2-naphtol führten dagegen zu keinem Ergebnis.

---

[1]) Analyse von cand. chem. B. Middelhoff.
[2]) Analyse von Dr. W. Höschen.

Versuche, 2-Naphtol mit anderen ungesättigten Ketonen zu kondensieren, verliefen negativ.

Benzilidenacetophenon

Benziliden-4-methoxyacetophenon A. 384, 123 (1911)

m-Nitrobenzalacetophenon B. 35, 1068 (1902).

Kondensation von Benzotrichlorid mit 2-Naphtol.

Beim Erhitzen einer Mischung von 5 g Benzotrichlorid, 7,5 g 2-Naphtol in 30 ccm Phosphortrichlorid tritt Gasentwicklung (HCl) ein, die auch nach Fortnahme der Flamme anhält. Nach beendeter Reaktion wird mit Eis zersetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt als bald erstarrendes Öl absetzt. Zur Reinigung wird in Natronlauge gelöst und Schwefelsäure wieder gefällt, dann aus Methanol und Wasser oder Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 5.5 g. Schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 139°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure orangerot.

Die Substanz erwies sich als 1-Benzoyl-2-naphtol. Ein Mischschmelzpunkt mit einem gereinigten technischen Produkt ergab keine Depression.

Kondensationsversuch von 1-Benzoyl-2-naphtol mit 2-Naphtol.

1 g Benzoylnaphtol und 0.7 g 2-Naphtol werden in 50 ccm Phosphoroxychlorid mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Dann gießt man auf Eis, filtriert und erhält so ein schwachrotes Pulver, das sich aus verd. Essigsäure umkristallisieren läßt. Schmelzpunkt 106°. Die Substanz ist chlorfrei; sie gibt mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie; löslich in Essigsäure, Alkohol, Benzol, teilweise löslich in Natronlauge. Die Konstitution dieser Substanz konnte nicht aufgeklärt werden.

Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol mit 2-Naphtol.

0.5 g Carbinol (118°) und 0.3 g 2-Naphtol werden in Eisessig gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Die farblose Lösung färbt sich rotbraun. Nach Stehen über Nacht filtriert man von ausgeschiedenen Kristallen ab, die aus Ligroin umkristallisiert werden. Ausbeute: 0.65 g. Schmelzpunkt 189°.

Im Vergleich mit ms-Phenyl-dibenzoxanthan — dargestellt aus 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol 2-Naphtol — zeigten sich keine Unterschiede (Carbinol, Perchlorat, Dehydrierung durch Sonnenlicht).

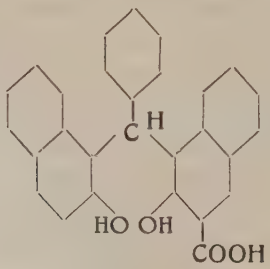
Dehydro-ms-phenyl-dibenzo-xantheniumchlorid. [1])

Man löst das ms-Phenyl-dibenzo-xantheniumchlorid in viel Eisessig und unter Erwärmen und setzt diese orangerote Lösung längere Zeit der Bestrahlung durch Sonnenlicht aus. Nach einiger Zeit beginnt das Dehydroprodukt als violettes Pulver auszufallen. Man saugt es auf einer Glassinternutsche ab und wäscht mit warmem Eisessig nach. Durch Kochen in Pyridin gelingt es, das Chlorid in kleinen Kristallen zu erhalten.

Violettschwarze Nadeln mit bronzenem Oberflächenglanz vom Schmelzpunkt 439—444°; löslich in Wasser.

246.8 mg Subst.: 89.77 mg AgCl [2])
$C_{27}H_{15}OCl$ Ber.: Cl 9.08
Gef.: 9.00

Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol mit 2-Oxy-3-naphtalincarbonsäure.



[1]) Vgl. B 69, 1580 (1936).
[2]) Analyse von cand. chem. Frl. Uren.

1 g Carbinol wird mit 0.8 g der Oxynaphtalincarbonsäure in 20 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Dann fällt man mit wenig Wasser graue, voluminöse Flocken, die mehrmals aus verd. Essigsäure umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 222—225°; löslich in Natronlauge.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure: nach und nach rot. Mischschmelzpunktsdepression mit 2-Oxy-3-naphtalincarbonsäure: 21°.

47.22 mg Subst.: 138.01 mg CO_2, 19.51 mg H_2O
$C_{28}H_{20}O_4$ Ber.: C 79.96, H 4.80
Gef.. 79.71, 4.62

Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol mit dem Anilid der 2-Oxy-3-naphtalincarbonsäure. (*Naphtol A. S.*)

(Formel XIV.)

1 g Carbinol (118°) und 1 g Naphtol A. S. werden in 90 ccm Eisessig gelöst. Nach einstündigem Kochen beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes, das nach Stehen über Nacht abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und durch Umkristallisieren aus Pyridin–Wasser oder o-Dichlorbenzol gereinigt wird. Ausbeute: etwa 35%. Schwachgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 242—246°. Ein Mischschmelzpunkt mit Naphtol A. S. ergab eine Depression von 13°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure rotviolett; unlöslich in Natronlauge, Essigsäure, Benzol, Alkohol.

37.02 mg Subst.: 111.78 mg CO_2, 17.31 mg H_2O
8.860 mg Subst.: 0.255 ccm N 24° / 745 mm unk. [1])
$C_{34}H_{25}O_3N$ Ber.: C 82.39, H 5.09, N 2.84
Gef.: 82.35, 5.23, 3.24

Die Darstellung dieser Substanz gelingt auch ausgehend von 1-(α-1-Piperidyl-benzyl)-2-naphtol und Naphtol A. S.

1 g Naphtol A. S. wird in der Hitze in 90 ccm Eisessig gelöst und dann mit 1.25 g des Piperidinadduktes [2]) gekocht.

[1]) Analyse von Dr. G. v. Bank.
[2]) Am. Soc. 52, 1658 (1930).

Nach etwa 2 Stunden beginnt die Abscheidung des gelben Kondensationsproduktes, das sich in allen Punkten als identisch erwies mit dem oben beschriebenen Kondensationsprodukt aus Carbinol (118°) und Naphtol A. S. Das Reaktionsprodukt kuppelt mit diazotiertem Anilin nur noch ganz schwach.

Versuche mit wasserspaltenden Mitteln (Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid) den Pyranring zu schließen, verliefen ergebnislos; es wurden nur Harze erhalten. Diese lösten sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluoreszenz, was auf Ringschluß deutet.

ms-Phenyl-5-acetoxy-dibenzoxanthan
(Formel XVII; R = $OCOCH_3$)
durch Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol mit 2.4-Dioxynaphtalin.

1 g Carbinol (118°) wird mit 0.7 g Dioxynaphtalin 1 Stunde in Eisessig unter Rückfluß gekocht. Dann fällt man mit 200 ccm Wasser. Der schmutziggraue, amorphe Niederschlag läßt sich aus Ligroin umlösen. Schmelzpunkt 225—233°. Die Kristalle werden beim Liegen an der Luft bald unansehnlich und färben sich braun. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: langsam gelb, beim Erwärmen rot mit schwach grüner Fluoreszenz.

Das Reaktionsprodukt wird in 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Minuten erwärmt. Nach Stehen über Nacht haben sich Kristalle abgeschieden, die auf einer Glassinternutsche gesammelt, mit Eisessig gewaschen und aus Pyridin und Wasser zweimal umgelöst werden. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 271—273° unter Zers. Ausbeute aus 1 g Carbinol: 1.4 g Acetylprodukt. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: erst in der Wärme gelb mit grüner Fluoreszenz.

50.15 mg Subst.: 153,51 mg CO_2, 20.60 mg H_2O
$C_{29}H_{20}O_3$ Ber.: C 83.61, H 4.84
Gef.: 83.51, 4.60

Ausgehend von 1-(α-1-Piperidyl-benzyl)-2-naphtol und 2.4-Dioxynaphtalin in Eisessig gelangt man nach Behandeln mit Essigsäureanhydrid zu derselben Substanz (271°).

ms-Phenyl-5-(p-nitrobenzoyloxy)-dibenzoxanthan
(Formel XVII; R = $O \cdot COC_6H_4 \cdot NO_2$[p]).

1 g des Oxypyrans wird in wasserfreiem Aceton gelöst und mit 2—3 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 1 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Man erhitzt 5 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser ein Öl, das an der Luft nach einiger Zeit erstarrt. Durch Ausziehen mit Essigsäure wird das braune Reaktionsprodukt von harzigen Verunreinigungen befreit. Nach zweimaligem Umkristallisieren haben die Kristalle (zu Sternen vereinigte Nadeln) einen Schmelzpunkt von 277—279°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: in der Wärme gelb mit grüner Fluoreszenz.

9.852 mg Subst.: 0.235 ccm N 19°/762 mm unk. [1])
$C_{34}H_{21}O_5N$ Ber.: 2.68 N
523.2 Gef.: 2.80

ms-Phenyl-5-acetoxy-dibenzoxantheniumperchlorat
durch Oxydation des Xanthans (271°) mit Chlor.

In einem Schliffkolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr gibt man 0.5 g des Acetylproduktes, 0.2 g gepulverten Braunstein und 50 ccm Eisessig. Unter gelindem Erwärmen leitet man etwa 30 Minuten Salzsäuregas ein. Aus der sich rot färbenden Lösung fallen bald schöne, rote Kristalle mit grünem Oberflächenglanz aus, die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden.

Zur Überführung des Chlorids in das Perchlorat löst man das rohe Chlorid in warmem Eisessig und fügt Überchlorsäure 70% im Überschuß zu. Das Perchlorat fällt in orangeroten, glän-

[1]) Mikroanalyse von Dr. J. Heinen.

zenden, zu Sternen vereinigten Nadeln aus. Schmelzpunkt 290—293° u. Zers.

269.5 mg Subst.: 76.60 mg AgCl
$C_{29}H_{19}O_7Cl$ Ber.: Cl 6.89
Gef.: 7.02

Zur Gewinnung des Carbinols löst man das Perchlorat in Pyridin oder Dioxan und fällt vorsichtig mit viel Wasser. Es fallen orangerote Nadeln aus, die durch Umkristallisieren in Pyridin — Wasser gereinigt werden. Schmelzpunkt 293—295°. Die Substanz ist chlorfrei. Halochromie mit konz. Sckwefelsäure: gelb mit grüner Fluoreszenz. Die Lösung des Carbinols in Eisessig gibt mit Überchlorsäure wieder das Perchlorat.

36.70 mg Subst.: 108.30 mg CO_2, 14.43 mg H_2O
$C_{29}H_{20}O_4$ Ber.: C 80.54, H 4.66
Gef.: 80.46, 4.40

ms-Phenyl-5-acetamino-dibenzoxanthan
(Formel XVII; R = $NHCOCH_3$)
durch Kondensation von Phenyl-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol (118°) mit 4-Acetamino-2-naphtol.

Das technische Aminonaphtol wurde über das salzsaure Salz gereinigt. Man löst das rohe Aminonaphtol in Salzsäure, filtriert von Ungelöstem ab, salzt das Salz mit konz. Natriumchloridlösung unter Kühlung bei —20° aus. Nach dem Filtrieren zersetzt man das salzsaure Salz mit wäßriger Natriumacetatlösung. Die Acetylierung wurde in Anlehnung an Friedl. IV 482 ausgeführt.

8 g Aminonaphtol werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Es tritt eine leichte Wärmeentwicklung auf; man erwärmt noch schwach etwa 30 Minuten und läßt über Nacht stehen. Dann fällt man mit Wasser ein schwarzes Harz, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Dunkle, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 172°. [1])

[1]) Vgl. B. 28, 1954 (1895).

1 g Carbinol (118°) wird mit 1 g Acetaminonaphtol in Eisessig unter Rückfluß 2 Stunden gekocht. Nach etwa einer Stunde beginnt die kristalline Abscheidung des farblosen Kondensationsproduktes: Ausbeute: 1.2 g. Umkristallisiert aus Pyridin und Wasser. Farblose, zu Büscheln vereinigte Stäbchen vom Schmelzpunkt 326° u. Zers. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: nach und nach gelborange mit grüner Fluoreszenz.

5.585 mg Subst.: 0.173 ccm N, 20°/760 mm [1])
60.20 mg Subst.: 1.84 ccm N, 21°/753 mm [2])
37.17 mg Subst.: 113.97 mg CO_2, 17.20 mg H_2O [2])
$C_{29}H_{21}O_2N$ Ber.: C 83.83, H 5.10, N 3.38
M. G. 415.2 Gef.: 83.61, 5.18, 3.60
3.31

Durch Kochen von 1-(α-1-Piperidylbenzyl)-2-naphtol mit 4-Acetamino-2-naphtol in Eisessig entsteht dieselbe Substanz vom Schmelzpunkt 326°.

ms-Phenyl-5-acetamino-dibenzoxantheniumperchlorat
durch Oxydation des Xanthans mit Chlor.

Das Xanthan wird in der üblichen Weise durch Braunstein und Salzsäure in Eisessig oxydiert. Die Lösung färbt sich intensiv dunkelrot. Dann fällt man mit Wasser einen pulvrigen, orangeroten Niederschlag aus. Diesen löst man in wenig Eisessig und versetzt mit Überchlorsäure (70%). Nach einiger Zeit fallen dunkelrote Prismen mit grünem Oberflächenglanz aus, die ab 270° sintern und unter 300° verpuffen.

Analyse: Sodaaufschluß, potentiometrische Titration.
183.3 mg Subst.: 3.40 ccm 0.1 n $AgNO_3$
$C_{29}H_{20}O_6NCl$ Ber.: Cl 6.9
513.7 Gef.: 6.6

---

[1]) Mikroanalyse von Dr. J. Heinen.
[2]) Analyse von cand. chem. H. Stephan.

Das Perchlorat und das Chlorid lassen sich durch Sonnenlicht in Eisessiglösung dehydrieren.

Das Dehydro-chlorid löst sich in Wasser mit violetter Farbe. Bei Zugabe von wäßriger Überchlorsäure fällt das Perchlorat in violetten, amorphen Flocken aus. Das Perchlorat ist in Wasser vollkommen unlöslich.

ms-(4-Methoxyphenyl)-dibenzoxanthan

aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphthyl)-1-carbinol und 2-Naphtol.

0.5 g Carbinol (106°) und 0.3 g 2-Naphtol werden durch Kochen in Eisessig in gewohnter Weise kondensiert. Nach 3 Stunden fällt man vorsichtig mit Wasser Kristalle, die zur weiteren Reinigung aus Essigsäure umkristallisiert werden. Tafeln vom Schmelzpunkt 205°.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure: in der Wärme langsam gelbrot mit grüner Fluoreszenz.

Diese Substanz ist bereits von Rogow [1]) aus Anisaldehyd und 2-Naphtol dargestellt worden. Ein Vergleich der beiden Substanzen zeigte vollkommene Identität in Kristallform, Halochromie und Löslichkeit; ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

ms-(4-Methoxyphenyl)-5-acetoxy-dibenzoxanthan

aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol und 2.4-Dioxynaphtalin.

Es wird in gewohnter Weise kondensiert. Dann fällt man mit Wasser ein amorphes Pulver, das mit Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure acetyliert wird. 1 g Dioxynaphtalin gibt 1.35 g.

Farblose Tafeln mit schwach rötlichem Anflug vom Schmelzpunkt 235—236°. Halochromie mit konz. Schwefelsäure: in der Wärme gelborange mit grüner Fluoreszenz. Das Xanthan läßt sich mit Chlor in Eisessig oxydieren.

---

[1]) B 33, 3537 (1900).

31.18 mg Subst.: 91.93 mg CO_2, 13.78 mg H_2O [1])
$C_{30}H_{22}O_4$ Ber.: C 80.69, H 4.97
Gef.: 80.42, 4.95

ms-(4-Methoxyphenyl)-5-acetamino-dibenzoxanthan
aus (4-Methoxyphenyl)-(2-oxynaphtyl)-1-carbinol
und 4-Acetamino-2-naphtol.

Es wird in gewohnter Weise kondensiert. 1 g Acetaminonaphtol liefert 0.85 g Kondensationsprdukt. Fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 358°. (Umkrist. aus Pyridin—Wasser). Halochromie mit konz. Schwefelsäure: in der Wärme rot mit gelbgrüner Fluoreszenz. Das Xanthan läßt sich mit Chlor in Eisessig oxydieren (tiefrote Lösung).

25.75 mg Subst.: 75.60 mg CO_2, 12.45 mg H_2O [1])
21.56 mg Subst.: 0.64 ccm N 20°/761 mm unk. [2])
$C_{30}H_{23}O_3N$ Ber.: C 80.85, H 5.21, N 3.15
Gef.: 80.38, 5.41, 3.26

Das ms-(4-Methoxyphenyl)-dibenzoxanthan läßt sich auch darstellen aus 1-(α-1-Piperidyl-p-methoxybenzyl)-2-naphtol. Die Kondensationen mit 2-Naphtol und auch mit 2,4-Dioxynaphtalin oder 4-Acetamino-2-naphtol werden in der üblichen Weise in Eisessig vorgenommen. Die Reaktionsprodukte sind mit denen aus dem Carbinol (106°) erhaltenen in allen Punkten identisch.

Das Piperidinaddukt wurde dargestellt nach W. Dilthey und H. Steinborn aus 2-Naphtol, Anisaldehyd und Piperidin in Äthanol [3]).

Das Reaktionsprodukt läßt sich aus Äthanol umkristallisieren. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 113°.

---

[1]) Analyse von cand. chem. H. Stephan.
[2]) Analyse von cand. chem. Frl. M. Hilbers.
[3]) J. pr. 133, 255 (1932).

29.45 mg Subst.: 85.48 mg CO_2, 18.68 mg H_2O [1])
24.16 mg Subst.: 70.28 mg CO_2, [1])
57.13 mg Subst.: 2.06 ccm N, 21°/761 mm unk. [2])
$C_{23}H_{25}O_2N$ Ber.: C 79.49, H 7.26, N 4.03
Gef.: 79.15, 7.10, 3.99
79.34

In der Literatur ist der Schmelzpunkt 138° angegeben (in Benzol gelöst und mit Äthanol gefällt)[3]). Wurde die Substanz vom Schmelzpunkt 113° beim Umkristallisieren mit einer Spur der Substanz vom Schmelzpunkt 138° (von H. Steinborn überlassen) geimpft, so stieg der Schmelzpunkt sofort auf 138°.

---

[1]) Analyse von cand. chem. H. Stephan.
[2]) Analyse von cand. chem. Frl. M. Hilbers.
[3]) J. pr. 133, 255 (1932).

Lebenslauf.

Am 25. Januar 1912 wurde ich, Otto Dornheim, als Sohn des Reichsbahnbeamten Otto Dornheim und seiner Frau Magdalene, geb. Hausmann, in Köln geboren Ich bin arischer Abstammung und katholischer Konfession. Nach vierjährigem Besuch der Grundschule trat ich Ostern 1922 in die Sexta des Realgymnasiums Köln-Deutz ein und verließ diese Anstalt nach neunjährigem Besuch Ostern 1931 mit dem Zeugnis der Reife.

Seit dem Sommersemester 1931 studierte ich an der Universität Köln Chemie, wo ich im Dezember 1933 mein erstes Verbandsexamen ablegte. Im Sommersemester 1934 setzte ich meine Studien an der Universität Bonn fort und bestand dort im Februar 1935 mein zweites Verbandsexamen. Im April 1935 begann ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Walther Dilthey meine Doktorarbeit, deren experimentellen Teil ich im Februar 1937 abschloß.

Vom 1. April 1935 an war ich Hilfsassistent in der organischen Abteilung; seit dem 1. Januar 1937 bin ich Assistent in der gleichen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.